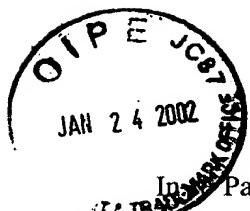


#C



Patent
Attorney's Docket No. 022701-941

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Patent Application of)
Jacques DUBAC, et al.) Group Art Unit: unassigned
Application No.: 09/903,635) Examiner: unassigned
Filed: July 13, 2001)
For: COMPOSITION ET COMPOSE A BASE)
DE SEL(S) DE METAUX ET D'ACIDE)
PRESENTANT UN GROUPE)
SULFONYLE PORTE PAR UN)
CARBONE PERHALOGENE ET LEUR)
UTILISATION COMME ACIDE DE)
LEWIS)

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

French Patent Application No. 00/17310

Filed: December 29, 2000

In support of this claim, enclosed is a certified copy and translation of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration.

Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: January 24, 2002

By: 
Adam J. Cermak
Registration No. 40,391

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 JUIN 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

REMISE DES PIÈCES DATE 29.12.00 LIEU 75 N° D'ENREGISTREMENT 0017310 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 29 DEC 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09	
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> BFF 00/0656		R 00172	
C onfirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet Demande de certificat d'utilité		Cochez l'une des 4 cases suivantes <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ / _____ / _____ N° _____ Date _____ / _____ / _____ N° _____ Date _____ / _____ / _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Promoteur de type bis-amidure de bismuth.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Adresse Rue Code postal et ville Pays Nationalité N° de téléphone <i>(facultatif)</i> N° de télécopie <i>(facultatif)</i> Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		RHODIA CHIMIE Société Anonyme _____ _____ 26, Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX FRANCE Française	

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

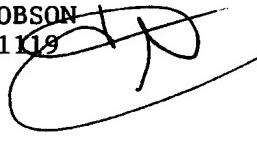
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

Réervé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE **29 DEC 2000**
LIEU **75 INPI PARIS**

N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI **0017310**

DB 540 W /190600

Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		BFF 00/0656
6 MANDATAIRE <p>Nom Prénom Cabinet ou Société N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel</p> <p>Adresse Rue Code postal et ville</p> <p>Nº de téléphone <i>(facultatif)</i> Nº de télécopie <i>(facultatif)</i> Adresse électronique <i>(facultatif)</i></p> <p>CABINET LAVOIX</p> <p>2 Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09 01 53 20 14 20 01 48 74 54 56 brevets@cabinet-lavoix.com</p>		
7 INVENTEUR (S) <p>Les inventeurs sont les demandeurs</p> <p><input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</p>		
8 RAPPORT DE RECHERCHE <p>Établissement immédiat ou établissement différé</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/></p> <p>Paiement échelonné de la redevance</p> <p><input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non</p> <p>Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques</p>		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <p>Uniquement pour les personnes physiques</p> <p><input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i></p> <p><input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i></p>		
<p>Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes</p>		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du signataire)</i>		 C. JACOBSON n° 92.1119
		 VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	BFF 00/0656		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	00 17310		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Promoteur de type bis-amidure de bismuth.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
RHODIA CHIMIE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ROQUES	
Prénoms		Nicolas	
Adresse	Rue	37, rue Saint Nestor	
	Code postal et ville	69008 LYON	FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DUBAC	
Prénoms		Jacques	
Adresse	Rue	2, chemin du Taur	
	Code postal et ville	31320 PECHBUSQUE	FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LE ROUX	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	25, rue de Villegongis	
	Code postal et ville	36000 CHATEAUROUX	FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris, le 15 mai 2001	
		 C. JACOBSON n° 92.1119	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

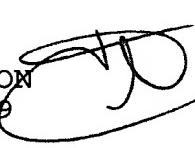
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .2. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	BFF 00/0656		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	00 17310		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Promoteur de type bis-amidure de bismuth.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
RHODIA CHIMIE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		REPICHET	
Prénoms		Sigrid	
Adresse	Rue	7, rue de la Fontanesque	
	Code postal et ville	47500 MONSEMpron-LIBOS	FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris, le 15 mai 2001	
		 C. JACOBSON n° 92.1119	

La présente invention a pour objet de nouveaux dérivés d'amidures de bismuth, leur application à titre d'acide de Lewis, notamment pour des réactions d'acylation de composés aromatiques, et un procédé de préparation correspondant.

5 Les réactions d'acylation de composés aromatiques, dites de type Friedel et Crafts, représentent un enjeu industriel important. A ce jour, AlCl_3 demeure le promoteur le plus utilisé dans l'industrie pour ce type de réaction. Toutefois, la nécessité de l'utiliser en quantité au moins stœchiométrique a pour inconvénient majeur d'entraîner une production significative de déchets
10 (hydroxydes d'aluminium et acide chlorhydrique). En conséquence, un intérêt industriel demeure pour de nouveaux catalyseurs plus performants.

La présente invention vise plus particulièrement à proposer l'utilisation catalytique de nouveaux sels de bismuth (III).

15 Le BiCl_3 , acide de Lewis faible, est déjà aujourd'hui proposé pour l'acylation d'aromatiques activés. Son dérivé, le tris-triflate de bismuth ($\text{Bi}(\text{OTf})_3$) présente pour sa part une activité catalytique améliorée par rapport à celle de BiCl_3 et des triflates de terres rares. En effet, il est capable d'effectuer l'arylation de composés aromatiques non activés ou désactivés.

20 La présente invention repose plus précisément sur la mise en évidence qu'il est avantageux d'associer dans un sel de bismuth, un ligand de type Tf_2N^- . Ces sels de bismuth manifestent en effet des activités catalytiques supérieures à leurs homologues du type triflate. C'est ainsi qu'ils s'avèrent efficaces pour la réalisation de réactions de benzoylation et de sulfonylation de Friedel et Crafts. Ces deux réactions sont en effet connues
25 comme étant particulièrement difficiles à réaliser avec des catalyseurs conventionnels. De plus, sur le plan de mise en œuvre industrielle, les dérivés amidures de bismuth ont pour net avantage de manifester une inertie supérieure aux catalyseurs évoqués précédemment, notamment dérivant de l'aluminium, vis-à-vis des solvants courants, en particulier vis à vis des
30 éthers.

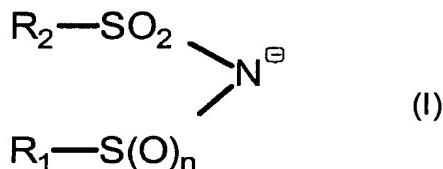
En conséquence, la présente invention a pour premier objet un promoteur de type bis-amidure de bismuth.

Elle vise dans son second objet à proposer l'utilisation de ce type de promoteur comme catalyseur d'acide de Lewis et notamment pour la 5 réalisation de réactions de benzoylation et de sulfonylation de type Friedel et Crafts.

Enfin, elle propose un procédé utile pour préparer les promoteurs conformes à la présente invention.

Plus précisément, la présente invention a pour premier objet un 10 promoteur, caractérisé en ce qu'il comprend :

- au moins un anion de formule (I) :



15

dans laquelle :

– R_2 représente un atome de fluor ou avantageusement un radical carboné organique, le cas échéant substitué par un ou plusieurs atomes 20 d'halogène et dont le carbone porteur de la fonction sulfonique est perhalogéné, de préférence perfluoré, avec R_1 et R_2 pouvant être liés entre eux,

– n est égal à 1 ou 2 avec n étant de préférence égal à 2 lorsque R_1 représente un atome de fluor,

25 – R_1 est un radical carboné organique contenant avantageusement au plus 30 atomes de carbone [lorsqu'il n'est pas polymérique (c'est-à-dire ne constitue pas un lien de rattachement à un polymère)] ou un groupement tel que défini pour R_2 , et

- au moins un cation de formule (II) :



30

avec :

– x représentant l'entier 1 ou 2, et

– les groupements R₃ identiques ou différents représentant :

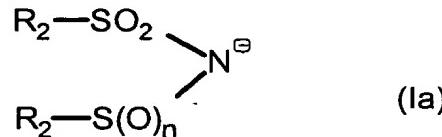
5 * un groupement phényle, le cas échéant substitué par un ou plusieurs substituants électrodonneurs de type alkyle en C₁ à C₄, linéaire ou ramifié comme par exemple méthyle, éthyle, propyle, de type alkoxy en C₁ à C₄ comme méthoxy, éthoxy, propoxy, phénoxy ou de type thioéther en C₁ à C₄ ;

* un groupement carboxylate comme l'acétate ou le sulfonate ; ou

10 * un atome d'halogène, de préférence le chlore, le brome et l'iode ; avec de préférence, lorsque x est égal à 2, les deux groupements R₃ étant identiques.

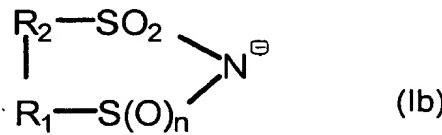
Selon une variante préférée de l'invention, l'anion de formule (I) répond à la formule (Ia) ou (Ib) :

15



20

ou



25

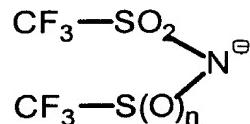
avec, dans le cas de la formule (Ib), R₁ et R₂ devant représenter une chaîne hydrocarbonée en accord avec les définitions proposées ci-dessus pour R₁ et R₂.

Selon un mode préféré de l'invention, l'anion répond à la formule générale (Ia) et R₂ est un atome de fluor ou répond à la formule GEA-(CX₂)^{p-} où :

- les X semblables ou différents représentent un atome de fluor ou un radical de formule C_nF_{2n+1} avec n' étant un entier au plus égal à 5, de préférence à 2, avec la condition qu'au moins un des X soit un atome de fluor,
- p représente un entier au plus égal à 2,
- GEA représente un groupement électroattracteur, c'est-à-dire dont le sigma p est supérieur à 0, avantageusement à 0,1 et de préférence à 0,2, et dont les éventuelles fonctions sont inertes dans des conditions de mise en œuvre du promoteur, avantageusement un atome de fluor ou un reste perfluoré de formule C_nF_{2n+1}(Rf) avec n" étant un entier au plus égal à 8, avantageusement à 5, le nombre total de carbone de Rf étant avantageusement compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10.

Selon un mode préféré de l'invention, le cation de formule (III) est représenté par la formule (R'₃)_xBi^{(3-x)+} avec R'₃ représentant un groupement phényle ou un groupement tolyle.

- En ce qui concerne l'anion de formule (I), il répond de préférence à la formule :



avec n représentant 1 ou 2 et de préférence 2.

- Il est entendu que les composés de formules générales (I) et (II) sont présents dans ledit promoteur en quantités stœchiométriques suffisantes pour assurer la neutralité électrique du promoteur.

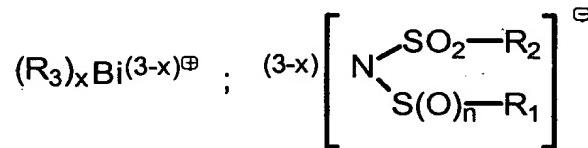
- C'est ainsi que, dans le cas où x de la formule (II) représente un entier égal à 1, une molécule du composé de formule (II) correspondant est associée à deux molécules du composé de formule (I).

En revanche, dans le cas où x a pour valeur 2, une molécule du composé de formule (II), à savoir $(R_3)_2Bi^+$ est associée à une molécule du composé de formule (I).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, x a pour valeur
5 1.

En ce qui concerne l'association entre les deux types de molécules, c'est-à-dire de formules (I) et (II), elle peut être de nature ionique ou non.

C'est ainsi que le promoteur peut contenir lesdits composés de formules générales (I) et (II) sous la forme d'un sel métallique à l'état ionique,
10 de type :



Bien que l'on n'entende pas au sens de l'invention se limiter à une structure chimique particulière pour le promoteur, il est vraisemblable que, à l'image des autres dérivés de bismuth (III) comportant des atomes électronégatifs (Cl, OTf), la structure du promoteur revendiqué soit de structure polymérique, les groupements amidures y assurant les ponts entre les atomes de bismuth. Dans cette hypothèse, chaque atome de bismuth est relié à 3 atomes d'azote et à plusieurs atomes d'oxygène par coordination S=O \rightarrow Bi. En effet, dans le cas du triflate de bismuth (III) qui existe sous plusieurs formes hydratées $(Bi(OTf)_3, n H_2O)$ avec $n = 2, 4, 9$, il apparaît que le tétrahydrate est un dimère $[Bi(OTf)_3, 4 H_2O]_2$ dans lequel chaque atome de bismuth est relié à 4 molécules d'eau et à trois groupements triflates, l'un d'entre eux assurant un pont avec l'autre atome de bismuth.
20
25

Les promoteurs tels que définis ci-dessus s'avèrent particulièrement efficaces à titre d'acides de Lewis. Vraisemblablement, le ligand de type amidure induit de par son caractère fortement électroattracteur une augmentation significative de l'acidité de Lewis, au niveau de l'atome de
30

bismuth auquel il est associé. Il s'ensuit donc une activité catalytique accrue dudit promoteur.

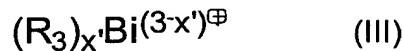
A titre représentatif des promoteurs revendiqués selon l'invention, on peut plus particulièrement citer BiPh(NTf₂)₂ et BiPh₂(NTf₂).

5 Un second aspect de l'invention vise l'utilisation d'un promoteur tel que défini selon l'invention à titre d'acide de Lewis.

L'acidité de Lewis d'un réactif est la propriété définie quantitativement en mesurant la constante d'équilibre de formation de l'adduit de Lewis avec une base prise pour référence. Sans se lier à un 10 mécanisme spécifique, il semble que le bismuth utiliserait les trois électrons 6p pour former trois liaisons, donnant ainsi son plus stable degré d'oxydation (+3), tandis que les deux électrons 6s interviendraient dans le plus haut degré d'oxydation (+5). Comme pour les autres éléments lourds, la présence d'orbitales 6d vacantes serait alors responsable de l'acidité de Lewis des 15 dérivés du bismuth (III), c'est-à-dire de leur aptitude à complexer des bases de Lewis comme des fonctions carbonyle ou sulfonyle.

Les promoteurs revendiqués s'avèrent ainsi particulièrement efficaces pour catalyser des réactions de type réactions Diels-Alder, allylations de carbonyle, réactions ène et réactions de Prins.

20 Plus particulièrement, la présente invention a également pour objet l'utilisation d'un promoteur comprenant au moins un anion de formule (I) telle que définie précédemment et un cation de formule (III) :



25

avec :

- R₃ étant tel que défini précédemment ; et
- x' représentant 0 ou un entier ayant pour valeur 1 ou 2 avec dans le cas où x' est égal à 2, les groupements R₃ pouvant être identiques ou 30 différents,

à titre de catalyseur de type acide de Lewis pour des réactions d'acylation comme la benzoylation et de sulfonylation de type Friedel et Crafts.

5 Comme il ressort des exemples ci-après, les catalyseurs répondant à la définition selon l'invention permettent de réaliser efficacement ce type de réaction connu pour être particulièrement difficile.

Par ailleurs, il a été noté que les promoteurs comprenant à titre de cation un dérivé de formule $(R_3)Bi^{++}$ possèdent une réactivité quasiment équivalente à celle manifestée par un promoteur comprenant à titre de 10 contre-cation du composé de formule générale (I) le cation Bi^{+++} . Cette équivalence en terme de réactivité est particulièrement intéressante en terme industriel, dans la mesure où les anions de formule générale (I) sont 15 des composés assez coûteux.

S'avèrent particulièrement avantageux pour l'utilisation revendiquée, 15 les promoteurs $Bi(NTf_2)_3$, $BiPh_2(NTf_2)$ et $BiPh(NTf_2)_2$.

Les promoteurs sont généralement directement introduits dans les réactions à catalyser.

Généralement, ces réactions sont conduites dans des solvants comme les hydrocarbures aromatiques tel le toluène et le benzène et les 20 haloalkanes. Bien entendu, ces solvants se doivent de demeurer inertes dans les conditions réactionnelles.

C'est ainsi qu'avec le $Bi(NTf_2)_3$, on obtient des rendements satisfaisants en *o*-, *m*- et *p*- méthylbenzophénone par acylation du toluène.

Bien entendu, le promoteur est utilisé à titre de catalyseur d'acide de 25 Lewis en quantité suffisante pour démarrer la réaction attendue.

A titre non limitatif de l'invention, on peut le mettre en œuvre à raison de 0,5% à 100% molaire exprimé par rapport au substrat à transformer.

Plus préférentiellement, il est présent à raison de 5 à 20% et plus particulièrement à raison d'environ 10%.

L'invention s'applique plus particulièrement à la fonctionnalisation de composés aromatiques éventuellement substitués, et possédant au moins l'un des cycles suivants :

- . un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- 5 . un hétérocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique comportant au moins un des hétéroatomes O, N et S,

On précisera, sans pour autant limiter la portée de l'invention, que ce composé aromatique, éventuellement substitué peut représenter :

- 1° - un composé carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique.
- 10

Par "composé carbocyclique polycyclique", on entend :

- . un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés,
- . un composé constitué par au moins 2 carbocycles dont l'un seul
- 15 d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

- 2° - un composé hétérocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique.

Par "composé hétérocyclique polycyclique", on définit :

- 20 . un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés,
- . un composé constitué par au moins un cycle hydrocarboné et au
- 25 moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

3 - d'un composé constitué par un enchaînement de cycles, tels que définis aux paragraphes 1 et/ou 2 liés entre eux :

- . par un lien valentiel,
- 30 . par un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un radical méthylène ou isopropylidène,

par l'un des groupes suivants :

-O-, -CO-, -COO-, -OCOO-

-S-, -SO-, -SO₂-,

5

-N-, -CO-N-,

| |

R₀ R₀

dans ces formules, R₀ représente un atome d'hydrogène ou un
10 radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle.

Comme exemples de cycles sous 1° à 3°, on peut citer :

1° - le benzène, toluène, xylène, naphtalène, anthracène,

2° - le furane, pyrrole, thiofène, isoxazole, furazanne, isothiazole,
15 imidazole, pyrazole, pyridine, pyridazine, pyrimidine, quinoléïne,
naphtyridine, benzofurane, indole,

3°- le biphenyl, 1,1'-méthylènebiphenyl, 1,1'-isopropylidènebiphenyl, 1,1'-oxybiphenyl, 1,1'-iminobiphenyl..

Dans le procédé de l'invention, on met en oeuvre
20 préférentiellement un composé benzénique.

Le composé aromatique peut être porteur d'un ou plusieurs substituants. A titre représentatif de ces substituants, on peut notamment citer . un groupe OH,

. un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de
25 carbone,

. un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,

. un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

30 . un groupe -CHO,

. un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,

un groupe $-COOR_2$ où R_2 a la signification donnée précédemment,

- . un groupe $-NO_2$,
- . un groupe $-NH_2$,
- 5 . un atome d'halogène, de préférence, de fluor, de chlore, de brome, et
- . un groupe $-CF_3$.

A titre illustratif de ces composés aromatiques, on peut mentionner plus particulièrement :

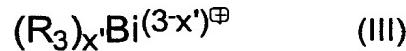
- 10 - des composés aromatiques halogénés ou non tels que le benzène, le toluène, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les trichlorobenzènes, le fluorobenzène, les difluorobenzènes, les chlorofluorobenzènes, les chlorotoluènes, les fluorotoluènes, le bromobenzène, les dibromobenzènes, les bromofluorobenzènes, les bromochlorobenzènes, le trifluorométhylbenzène, le trifluorométhoxybenzène, le trichlorométhylbenzène, le trichlorométhoxybenzène, le trifluorométhylthiobenzène,
- 15 - des composés aromatiques aminés ou nitrés tels que l'aniline et le nitrobenzène,
- 20 - des composés phénoliques tels que le phénol, l'o-crésol, le gaïacol,
- des monoéthers tels que l'anisole, l'éthoxybenzène (phénétole), le butoxybenzène, l'isobutoxybenzène, le 2-chloroanisole, le 3-chloroanisole, le 2-bromoanisole, le 3-bromoanisole, le 2-méthylanisole, le 3-méthylanisole, le 2-éthylanisole, le 3-éthylanisole, le 2-isopropylanisole, le 3-isopropylanisole, le 2-propylanisole, le 3-propylanisole, le 2-allylanisole, le 2-butylanisole, le 3-butyranisole, le 2-tert-butyranisole, le 3-tert-butyranisole, le 2-benzylanisole, le 2-cyclohexylanisole, le 1-bromo-2-éthoxybenzène, le 1-bromo-3-éthoxybenzène, le 1-chloro-2-éthoxybenzène, le 1-chloro-3-éthoxybenzène, le 1-éthoxy-2-éthylbenzène, le 1-éthoxy-3-éthylbenzène, le 2,3-diméthylanisole, le 2,5-diméthylanisole,

- des diéthers comme le vératrole, le 1,3-diméthoxybenzène, le 1,2-diéthoxybenzène, le 1,3-diéthoxybenzène, le 1,2-dipropoxybenzène, le 1,3-dipropoxybenzène, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 1,2-éthylènedioxybenzène,

5 - des triéthers comme le 1,2,3-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triéthoxybenzène.

Un troisième aspect de l'invention concerne un procédé pour préparer un promoteur conforme à l'invention.

Plus précisément, il se rapporte à un procédé de préparation d'un
10 promoteur comprenant au moins un anion de formule (I) telle que définie précédemment et un cation de formule (III) :



15 avec :

- R_3 étant tel que défini précédemment ; et

- x' représentant 0 ou un entier ayant pour valeur 1 ou 2 avec dans le cas où x' est égal à 2, les groupements R_3 pouvant être identiques ou différents,

20 caractérisé en ce que :

- l'on fait réagir au moins un composé de formule (IV) :



avec R_3 représentant

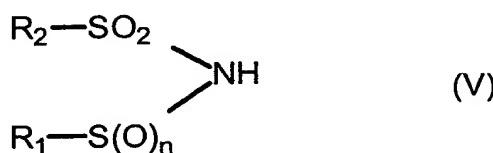
25 - un groupement phényle, le cas échéant substitué par un ou plusieurs substituants électrodonneurs de type alkyle en C₁ à C₄, linéaire ou ramifié comme par exemple méthyle, éthyle, propyle, de type alkoxy en C₁ à C₄ comme méthoxy, éthoxy, propoxy, phénoxy ou de type thioéther en C₁ à C₄.

30 - un groupement carboxylate comme l'acétate ou sulfonate ; ou
- un atome d'halogène de préférence le chlore, le brome et l'iode ;

avec les groupements R_3 pouvant être identiques ou différents et étant de préférence identiques,

avec au moins un composé de formule (V) :

5



avec R_1 , R_2 et n étant tels que définis précédemment et en ce que
10 l'on récupère ledit promoteur.

Bien entendu, la stoechiométrie entre les deux composants est
ajustée en fonction du degré de déprotométallation recherché.

Si l'on souhaite procéder à une mono-déprotométallation du
composé de formule générale (IV), le composé de formule générale (V) est
15 utilisé à raison d'au plus un équivalent.

En revanche, si l'on souhaite effectuer au moins deux réactions de
déprotométallation au niveau du composé de formule générale (IV), on met
en œuvre un excès de composé de formule générale (V).

Par ailleurs, dans le cas particulier où l'on souhaite procéder
20 successivement à trois réactions de déprotométallation au niveau du
composé de formule générale (IV), il est avantageux de choisir les
groupements R_3 de manière à augmenter la densité électronique au niveau
de l'atome de bismuth.

En effet, le fait que deux groupements de formule générale (I) soient
25 déjà fixés sur l'atome de bismuth désactive fortement le dernier groupement
 R_3 présent sur ce même atome. En conséquence, la présence d'un ligand
riche en électrons lié à l'atome de bismuth permet de surmonter cet effet
induit par les deux groupements de formule générale (I) et aide à la
réalisation de la dernière réaction de déprotométallation. Dans ce cas
30 particulier, les groupements R_3 présents sur l'atome de bismuth sont donc de
préférence choisis de manière à conférer à celui-ci une charge au moins

équivalente à celle conférée par trois groupements toyles. Plus préférentiellement, les trois substituants R₃ sont identiques et représentent un groupement toyle.

Les synthèses des promoteurs sont généralement réalisées dans un solvant de type haloalkane comme le dichlorométhane, dichloroéthane, ou un solvant de type acétonitrile, ou toluène et sous atmosphère inerte. On ajoute progressivement le sel de bismuth au composé de formule générale (V) préalablement solubilisé dans le solvant refroidi.

Le promoteur attendu est ensuite isolé.

10

Les exemples figurant ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de l'objet de la présente invention.

MATERIEL ET METHODE

15

Les analyses par CPG ont été effectuées sur un chromatographe Hewlett-Packard GC 6890 (Colonne capillaire BPX5, 25 m x 0,22 mm, film 5% phénylpolysiloxane). L'évolution des réactions est suivie à l'aide de tétradécane comme étalon interne.

20

La CPG-MS est un ensemble Hewlett-Packard composé du chromatographe 5890® et du spectromètre de masse 5989®.

25

Les mesures sont effectuées sur des spectromètres Brucker AC 80, 300 et 400 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en unité δ (ppm) par rapport au TMS pour la RMN ¹H et ¹³C et par rapport à l'acide trifluoroacétique pour la RMN ¹⁹F. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Le solvant utilisé est l'acétone-d₆.

La spectrométrie IR a été effectuée sur un spectromètre Perkin Elmer modèle 1760-X (5000-400 cm⁻¹) à l'aide d'une cuve à lame d'AgCl.

30

Les solvants utilisés (toluène, dichlorométhane) sont séchés suivant les méthodes usuelles. Les chlorures de benzoyle, de toluoyle, de benzènesulfonyle et l'anhydride benzoïque sont des produits commerciaux. Le bis(trifluorométhanesulfonyl)amide (Tf₂NH) a été fourni par la société

RHODIA ORGANIQUE FINE. Il est conservé et manipulé en boîte à gants. Le bis(trifluorométhanesulfonyl)amidure d'argent (AgNTf_2) a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [Vij A, Zheng YY, Kirchmeier RL, Shreeve J, *Inorg Chem* (1994) 33, 3281] ainsi que le tris-*p*-tolylbismuth [Gilman H, Yale HL, *J Chem Soc* (1941) 281].

EXEMPLE 1 :

$\text{BiPh}_2(\text{NTf}_2)$

Dans un Schlenck de 100 ml purgé à l'argon, on introduit Tf_2NH (0,281 g ; 1 mmol) dans 10 ml de CH_2Cl_2 distillé. Le Schlenck est refroidi à 0°C. On rajoute à la seringue une solution de BiPh_3 (0,44 g ; 1 mmol) dans 10 ml de CH_2Cl_2 . Le mélange prend une couleur jaune orangée et un composé insoluble dans le dichlorométhane apparaît. On ramène le Schlenck à température et l'agitation est maintenue pendant trois heures. La totalité du dichlorométhane est évaporée et le résidu est séché sous vide. On obtient une poudre blanche de $\text{BiPh}_2(\text{NTf}_2)$ (0,60 g ; 0,94 mmol ; Rdt 94%).

Caractéristiques spectroscopiques de $\text{BiPh}_2(\text{NTf}_2)$:

RMN ^1H (400,13 MHz) : δ : 7,50 (para ; 1H ; H_x ; tt ; $J(\text{H}_x\text{H}_m) = 7,5$ Hz ; $J(\text{H}_x\text{H}_a) = 1,2$ Hz) ; 7,89 (méta ; 2H ; H_m ; dd ; $J(\text{H}_m\text{H}_x) = 7,5$ Hz ; $J(\text{H}_m\text{H}_a) = 7,8$ Hz) ; 8,52 (ortho ; 2H ; H_a ; dd ; $J(\text{H}_a\text{H}_m) = 7,8$ Hz ; $J(\text{H}_a\text{H}_x) = 1,2$ Hz).
 RMN ^{19}F (376,48 MHz) : singulet à $\delta = -1,79$ ppm.
 RMN ^{13}C (100,62 MHz) : δ : 121,0 (q ; $J = 321$ Hz ; CF_3) ; 131,3 (s ; CH) ; 133,7 (s ; CH) ; 186,6 (s ; CH) ; Cq ipso du cycle aromatique non visualisé par RMN.

EXEMPLE 2 :

$\text{BiPh}(\text{NTf}_2)_2$

Il s'agit du même procédé que celui décrit pour $\text{BiPh}_2(\text{NTf}_2)$ à partir de 2 mmol de Tf_2NH et 1 mmol de BiPh_3 . On obtient une poudre blanche de

BiPh(NTf2)2 (0,76 g, 0,9 mmol, 90%).

Caractéristiques spectroscopiques de BiPh(NTf2)2 :

RMN ^1H (400,13 MHz) : δ : 7,60 (para ; 1H ; H_x ; tt ; $J(\text{H}_x\text{H}_m)$ = 7,5 Hz ;

$J(\text{H}_x\text{H}_a)$ = 1,2 Hz) ; 8,32 (méta ; 2H ; H_m ; dd ; $J(\text{H}_m\text{H}_x)$ = 7,5 Hz ; $J(\text{H}_m\text{H}_a)$ =

5 8,3 Hz) ; 9,21 (ortho ; 2H ; H_a ; dd ; $J(\text{H}_a\text{H}_m)$ = 8,3 Hz ; $J(\text{H}_a\text{H}_x)$ = 1,2 Hz).

RMN ^{19}F (75,393 MHz) : singulet à δ = - 2,1 ppm.

RMN ^{13}C (75,469 MHz) : δ : 120,5 (q ; J = 321 Hz ; CF_3) ; 130,7 (s ; CH) ;

135,1 (s, CH) ; 138,8 (s ; CH) ; Cq ipso du cycle aromatique non visualisé

10 par RMN.

EXEMPLE 3 :

Bi(NTf2)3 :

Dans un Schlenck de 100 ml, on introduit sous argon une solution de
 15 Tf_2NH (0,85 g ; 3 mmol) dans 10 ml de CH_2Cl_2 . Le Schlenck est refroidi dans
 un bain de glace et on rajoute à la seringue une solution de Bi(Tolyl)3
 (0,48 g ; 1 mmol) dans 10 ml CH_2Cl_2 . Le mélange prend instantanément une
 couleur jaune orangée et un composé insoluble apparaît. Après une nuit
 d'agitation à température ambiante, les solvants sont évaporés sous vide.
 20 On récupère ainsi 1,01 g d'une poudre jaune pâle de Bi(NTf2)3 soit un
 rendement de 96%. Ce produit est conservé et manipulé en boîte à gants.

Caractéristiques spectroscopiques de Bi(NTf2)3 :

RMN ^1H (300,13 MHz) : Absence de pics.

25 RMN ^{19}F (376,47 MHz) : singulet à δ = - 1,77 ppm.

RMN ^{13}C (75,469 MHz) : δ : 120,4 (q ; J = 321 Hz ; CF_3).

IR (CCl_4) ν (cm^{-1}) : 1451 (très forte), 1305 (épaulement), 1231 (très forte),
 1132 (très forte), 894 (épaulement), 855 (très forte), 650 (forte), 608 (très
 forte), 573 (épaulement), 502 (très forte).

EXEMPLE 4 :Benzoylation catalytique du toluène.

Toute la manipulation est effectuée sous argon. Dans un bicol de 50 ml, muni d'un réfrigérant et contenant au préalable Bi(NTf₂)₃ (0,525 g ; 500 µmol), on introduit successivement le toluène (4,6 g ; 50 mmol), le tétradécane (0,496 g ; 2,5 mmol) et 5 mmol de l'agent d'acylation choisi (anhydride benzoïque ou chlorure de benzoyle). Le mélange réactionnel sous agitation est placé dans un bain d'huile à 110°C. L'évolution de la réaction est suivie par CPG par prélèvement à la seringue d'une faible partie du mélange réactionnel afin de déterminer l'évolution du rendement en méthylbenzophénone (*ortho*, *méta* et *para*). Cette analyse est complétée par une comparaison du chromatogramme et des spectres de masse (CPG/MS) obtenus sur des échantillons d'*o*-, *m*-, *p*-méthylbenzophénone purs [Aldrich ; 15,753-8, 19,805-6, M2,955-9].

Pourcentage d'isomères *ortho*/*méta*/*para* : 16/4/80 (à partir du chlorure de benzoyle), 20/4/76 (à partir de l'anhydride benzoïque).

– CPG : Condition d'analyse : Température initiale = 125°C
Température finale = 300°C
Pente = 20°C / min

Temps de rétention : *ortho* : 6,1 min ; *méta* : 6,4 min ; *para* : 6,6 min.

– CPG/MS [m/z (%)] :

o-méthylbenzophénone : 196 (M⁺,60), 195(100), 119(24), 105(55), 91(41), 77(89).

p-méthylbenzophénone : 196 (M⁺,57), 181(12), 119(100), 105(43), 91(41), 77(61).

EXEMPLE 5 :Sulfonylation catalytique du toluène.

Il s'agit du même procédé que celui décrit pour la benzoylation. Cette analyse est également complétée par une comparaison du chromatogramme et des spectres de masse (CPG/MS) obtenus sur des

échantillons d'*o*-, *m*-, *p*-méthyldiphénylsulfone purs.

– CPG : Condition d'analyse : Température initiale = 125°C
Température finale = 300°C
Pente = 20°C/min

5 Temps de rétention : *ortho* : 7,8 min ; *méta* : 7,9 min ; *para* : 8,1 min.

Pourcentage d'isomères *ortho/méta/para* : 34/6/60 (à partir du chlorure de benzènesulfonyle).

– CPG/MS [m/z(%)] :

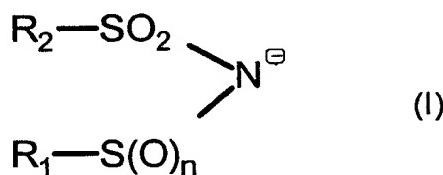
10 *o*-méthyldiphénylsulfone : 232 ($M^+, 25$), 214(45), 166(72), 137(33),
91(35), 77(100).
p-méthyldiphénylsulfone : 232 ($M^+, 65$), 139(75), 125(52), 107(67),
91(48), 77(100).

REVENDICATIONS

1. Promoteur, caractérisé en ce qu'il comprend :

- au moins un anion de formule (I) :

5



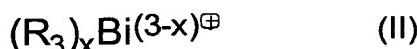
dans laquelle :

10 – R_2 représente un atome de fluor ou un radical carboné organique, le cas échéant substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène et dont le carbone porteur de la fonction sulfonique est perhalogéné, avec R_1 et R_2 pouvant être liés entre eux,

15 – n est égal à 1 ou 2,

– R_1 est un radical carboné organique où un groupement tel que défini pour R_2 , et

- au moins un cation de formule (II) :



avec :

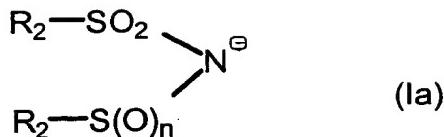
20 – x représentant l'entier 1 ou 2, et

– les groupements R_3 identiques ou différents représentant :

- * un groupement phényle, le cas échéant substitué par un ou plusieurs substituants électrodonneurs de type alkyle en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié, de type alkoxy en C_1 à C_4 ou de type thioéther en C_1 à C_4 ;
- 25 * un groupement carboxylate ; ou
- * un atome d'halogène ;

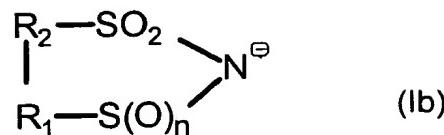
2. Promoteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anion de formule (I) répond à la formule (Ia) ou (Ib) :

30



5

ou



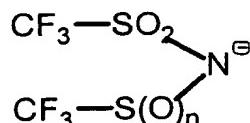
10

dans lesquelles R_1 , R_2 et n sont tels que définis en revendication 1.

3. Promoteur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'anion répond à la formule générale (Ia) avec R_2 représentant un atome de fluor ou répondant à la formule $\text{GEA}-(\text{CX}_2)\text{p}-$ dans laquelle :

– les X semblables ou différents représentent un atome de fluor ou un radical de formule $\text{C}_{n'}\text{F}_{2n'+1}$ avec n' étant un entier au plus égal à 5, avec la condition qu'au moins un des X soit un atome de fluor,
 – p représente un entier au plus égal à 2,
 20 – GEA représente un groupement électroattracteur dont le sigma p est supérieur à 0, choisi de préférence parmi un atome de fluor ou un reste perfluoré de formule $\text{C}_{n''}\text{F}_{2n''+1}(\text{Rf})$ avec n'' étant un entier au plus égal à 8, le nombre total de carbone de Rf étant compris entre 1 et 15.

25 4. Promoteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'anion répond à la formule :



30

avec n représentant 1 ou 2.

5. Promoteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cation est représenté par la formule $(R'_3)_x Bi^{(3-x)+}$ avec R'_3 représentant un groupement phényle ou un groupement tolyle.

5

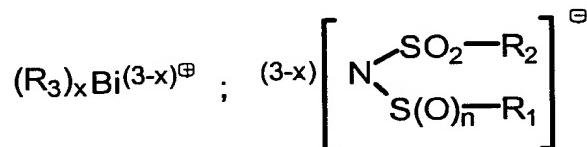
6. Promoteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il associe une molécule d'un composé de formule (II) dans laquelle x est égal à 1, à deux molécules du composé de formule (I).

10

7. Promoteur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il associe une molécule du composé de formule (II) dans laquelle x a pour valeur 2, à une molécule du composé de formule (I).

15

8. Promoteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un sel métallique à l'état ionique de formule :



20

avec R_3 , x , n , R_1 et R_2 étant tels que définis en revendications 1 à 5.

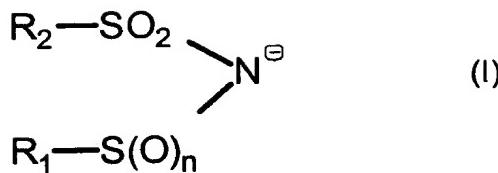
9. Promoteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi $BiPh(NTf_2)_2$ et $BiPh_2(NTf_2)$.

25

10. Utilisation d'un promoteur tel que défini en revendications 1 à 9 à titre d'acide de Lewis.

30

11. Utilisation d'un promoteur comprenant au moins un anion de formule (I)



5 dans laquelle :

– R_2 représente un atome de fluor ou un radical carboné organique, le cas échéant substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène et dont le carbone porteur de la fonction sulfonique est perhalogéné, avec R_1 et R_2 pouvant être liés entre eux,

10 – n est égal à 1 ou 2,

– R_1 est un radical carboné organique contenant avantageusement au plus 30 atomes de carbone ou un groupement tel que défini pour R_2 , et un cation de formule (III) :

15 $(\text{R}_3)_x\text{Bi}^{(3-x)\oplus}$ (III)

avec :

– R_3 étant tel que défini en revendication 1 ; et

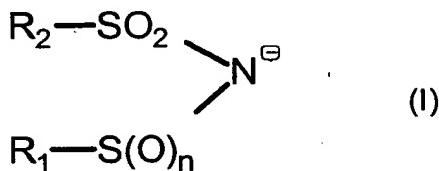
20 – x' représentant 0 ou un entier ayant pour valeur 1 ou 2 avec dans le cas où x' est égal à 2, les groupements R_3 pouvant être identiques ou différents, à titre de catalyseur de type acide de Lewis pour des réactions d'acylation et de sulfonylation de type Friedel et Crafts.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que
25 l'anion de formule (I) est tel que défini en revendications 2 à 4.

13. Utilisation selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que le promoteur est choisi parmi $\text{BiPh}_2(\text{NTf}_2)$, $\text{BiPh}(\text{NTf}_2)_2$ et $\text{Bi}(\text{NTf}_2)_3$.

14. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que le promoteur est mis en œuvre à raison de 0,5% à 100% molaire exprimé par rapport au substrat à transformer.

5 15. Procédé de préparation d'un promoteur comprenant au moins un anion de formule (I) :



10

dans laquelle :

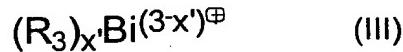
– R₂ représente un atome de fluor ou un radical carboné organique, le cas échéant substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène et dont le carbone porteur de la fonction sulfonique est perhalogéné, avec R₁ et R₂ pouvant être liés entre eux,

15 – n est égal à 1 ou 2,

– R₁ est un radical carboné organique contenant avantageusement au plus 30 atomes de carbone ou un groupement tel que défini pour R₂,

20

et un cation de formule (III) :



25

avec :

– les groupements R₃ identiques ou différents représentant :

- * un groupement phényle, le cas échéant substitué par un ou plusieurs substituants électrodonneurs de type alkyle en C₁ à C₄ linéaire ou ramifié, de type alkoxy en C₁ à C₄ ou de type thioéther en C₁ à C₄ ;
- 30 * un groupement carboxylate ; ou
- * un atome d'halogène ;

– x' représentant 0 ou un entier ayant pour valeur 1 ou 2 avec dans le cas où x' est égal à 2, les groupements R_3 pouvant être identiques ou différents,

caractérisé en ce que :

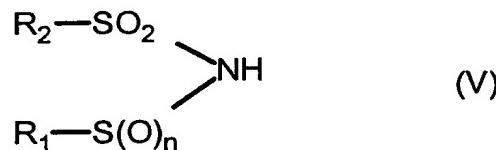
- 5 • l'on fait réagir au moins un composé de formule (IV) :



avec R_3 tel que défini ci-dessus,

avec au moins un composé de formule (V) :

10



avec R_1 , R_2 et n étant tels que définis ci-dessus et en ce que l'on
15 récupère ledit promoteur.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on met en œuvre au plus un équivalent de composé de formule générale (V) pour un composé de formule générale (IV).

20

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un excès de composé de formule générale (V) par rapport au composé de formule générale (IV).

25

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le composé de formule générale (IV) possède à titre de substituant R_3 des radicaux permettant d'obtenir au niveau de l'atome de bismuth une charge électronique au moins équivalente à celle conférée par trois groupements tolyles.

30

19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que l'on réalise la réaction sous atmosphère inerte.

20 Procédé selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce
5 que l'on ajoute progressivement le composé de formule (IV) au composé de formule (V).